

Massenspektrometrische Untersuchung des Substituenteneffektes bei einfach substituierten Benzophenonen

Von

R. Heller, K. Varmuza und P. Krenmayr

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien,
Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 5. April 1974)

Mass Spectrometric Studies of the Substituent Effect on Mono-substituted Benzophenones

Ionization potentials of benzophenone and six meta- and parasubstituted benzophenones have been measured and correlated with *Brown* σ^+ -constants. The ρ -value of this correlation gives evidence that the ionization process of benzophenones is similar to the ionization process of compounds with one benzene ring: removal of an electron from the π -electron system.

Appearance potentials of the benzoyl ions and the corresponding six substituted benzoyl ions have been determined and correlated with *Hammitt* σ -constants. The deviations of ions with the substituents m-NH₂ and p-NH₂ from the correlation line are mainly due to the kinetic shift of these ions.

For the decomposition of benzophenone ions to benzoyl ions the correlation of metastable-ion intensities with *Hammitt* σ -constants shows a similar ρ -value as the correlation of the intensities of the decomposition in the ion source.

Einleitung

In den letzten Jahren wurde in zahlreichen Arbeiten gezeigt, daß massenspektrometrische Daten organischer Verbindungen mit Substituentenkonstanten in Beziehung gebracht werden können, die durch kinetische Messungen in der flüssigen Phase ermittelt worden sind. *Hammitt*¹ fand eine quantitative Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeiten und Substituentenkonstanten:

$$\log \frac{K}{K_0} = \rho \cdot \sigma \quad (1)$$

K ist die Geschwindigkeitskonstante der substituierten Verbindung, K_0 die der unsubstituierten Verbindung und ρ eine Reaktionskonstante, die von der Art der Reaktionen und den Reaktionsbedingungen abhängt.

Die sogenannten „*Hammett-Konstanten* σ “, die ein Maß für die elektronenliefernden bzw. elektronenziehenden Eigenschaften der Substituenten sind, wurden mit Hilfe der pK_s -Werte meta- und para-substituierter Benzoesäuren bestimmt, wobei der ρ -Wert mit 1,0 festgelegt wurde. In der Massenspektrometrie werden auch die von *Brown* und *Okamoto*² gemessenen σ^+ -Konstanten verwendet, denen die Solvolyse substituierter Cumylchloride in 90proz. wäbr. Aceton-Lösung zugrunde liegt.



Diese σ^+ -Werte beschreiben den Substituenteneffekt elektrophiler Reaktionen, weil diese Solvolyse mit der Bildung eines elektronenarmen Zentrums verbunden ist.

Substituentenkonstanten werden in erster Linie mit folgenden massenspektrometrischen Daten korreliert:

1. Ionisierungspotentiale von Molekülen und Radikalen^{3, 4, 6-10}.
2. Aufttrittspotentiale von Bruchstückionen^{5, 10, 11}.
3. Intensitätsverhältnisse von Bruchstückionen und Molekülionen¹⁰⁻¹³.

Aus den zitierten Arbeiten geht hervor, daß Ionisierungspotentiale am besten mit den *Brown-Konstanten* σ^+ korrelieren, während bei Aufttrittspotentialen und Intensitätsverhältnissen die Korrelation mit den *Hammett-Konstanten* σ optimal ist. Dieser Sachverhalt stimmt auch mit den beiden Reaktionstypen überein, für welche diese Konstanten charakteristisch sind: σ^+ -Konstanten beschreiben den Substituenteneffekt von Reaktionen, bei denen ein Ion aus einem Neutralteil gebildet wird. Für Reaktionen, bei denen ein Ion aus einem Mutterion über einen ionischen Übergangszustand entsteht, wird der Substituenteneffekt durch die σ -Konstanten charakterisiert⁷.

In der vorliegenden Arbeit werden die oben erwähnten massenspektrometrischen Daten von Benzophenon und sechs meta- und para-substituierten Benzophenonen mit σ und σ^+ korreliert. Aus diesen Korrelationen ergeben sich Folgerungen, welche aus den Meßergebnissen allein nicht sofort ersichtlich sind.

Experimenteller Teil

Alle Messungen wurden mit dem doppelfokussierenden Massenspektrometer SM 1-B der Firma Varian MAT durchgeführt. Während der Aufnahmen der Ionenausbeutekurven zur Bestimmung der Ionisierungs- und Auftrittspotentiale war der Elektronenstrom konstant ($20 \mu\text{A}$), die Beschleunigungsspannung betrug 8 kV und die Temperatur der Ionenquelle lag zwischen 130 und 135 °C. Die Substanzen wurden durch das direkte Einlaßsystem eingeführt; die Temp. der Proben lag je nach Flüchtigkeit zwischen 20 und 90 °C. Eintritts- und Austrittsspalt waren maximal geöffnet; unter diesen Bedingungen beträgt das Auflösungsvermögen ungefähr 500. Die Ionenausbeutekurven wurden mit einem X/Y -Schreiber registriert, wobei die Elektronenenergie durch ein 10-Gang-Motorpotentiometer kontinuierlich geändert wurde. Die Elektronenbeschleunigungsspannung konnte bei eingeschalteter Ionenbeschleunigungsspannung mit einem Digitalvoltmeter auf $\pm 0,01 \text{ eV}$ genau gemessen werden²⁰. Die Absolutwerte der Ionisierungs- und Auftrittspotentiale wurden durch Vergleich mit der Ionisierungsenergie von reinstem CO bestimmt (14,01 eV). Die Ionenausbeutekurven wurden mit der „Methode der extrapolierten Differenz“¹⁴ und mit der „10 : 1-Methode“¹⁵ ausgewertet.

Die Zerfälle metastabiler Ionen wurden mit der Defokussierungstechnik¹⁶ untersucht. Der Elektronenstrom betrug $260 \mu\text{A}$, die Beschleunigungsspannung 4 kV und die Elektronenenergie 70 eV.

Die Substanzen wurden von Prof. Dr. H. *Berbalk* (Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien) und Dr. Ch. *Weikowitsch* (Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien) zur Verfügung gestellt. Die Schmelzpunkte stimmten mit Literaturwerten innerhalb 0,5 bis 1 °C überein. Die Reinheit der Substanzen wurde mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie überprüft, wobei keine Verunreinigungen festgestellt werden konnten.

Substituenteneffekt von Ionisierungspotentialen

Die Korrelation von Ionisierungspotentialen mit σ^+ -Werten wurde zuerst an substituierten Benzolen und para-substituierten Toluolen, Anilinen, Nitrobenzolen und Pyrimidinen geprüft^{4, 9}. *Foffani* et al.⁶ untersuchten den Substituenteneffekt para-substituierter aromatischer Carbonylverbindungen (Acetophenone, Benzoylchloride und Benzoate) und fanden ungefähr die gleichen ρ -Werte wie für Verbindungen ohne Carbonylgruppe ($\rho = 0,7$ bis $0,9$). Die Autoren folgerten daraus, daß die Ionisation bei beiden Verbindungsklassen nach dem gleichen Mechanismus abläuft, nämlich durch Entfernung eines Elektrons aus dem Ring.

Bei meta-substituierten Acetophenonen und Toluolen ergaben die Ionisierungspotentiale eine eindeutig bessere Korrelation mit σ^+ (para)-Werten als mit σ^+ (meta)-Werten⁷. Dieses Ergebnis bestätigten *Chin* und *Harrison* mit einer größeren Anzahl meta- und para-substituierter Acetophenone¹¹. Daraus ist ersichtlich, daß bei der Ionisation disubstituierter Benzolringe die Substituenten ihren Orientierungseffekt

verlieren, falls bei der Ionisation ein Elektron aus dem Ring entfernt wird.

Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Ionisierungspotentiale meta- und para-substituierter Benzophenone wurden ebenfalls auf zwei Arten mit σ^+ -Werten korreliert: Einmal nur mit σ^+ (para)-Werten und ein anderes Mal, entsprechend der Stellung des Substituenten, mit σ^+ (meta)- und σ^+ (para)-Werten. Dabei ergab sich wie bei den früheren Arbeiten^{7, 11} eine eindeutig bessere Korrelation mit σ^+ (para)-Werten allein ($r = 0,989^*$, Abb. 1). Diese außerordentlich hohe Kor-

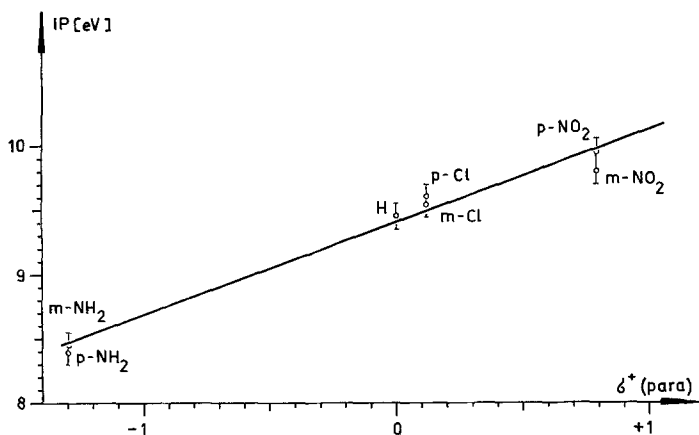


Abb. 1. Ionisierungspotentiale IP von $YC_6H_4COC_6H_5$ gegen σ^+ (para). $r = 0,989$, $s = 0,088$ eV, Irrtumswahrscheinlichkeit $< 0,5\%$. Gleichung der Ausgleichsgeraden: $IP = 0,714 \sigma^+ (\text{para}) + 9,40$

relation ist ein Zeichen dafür, daß auch bei der Ionisation substituierter Benzophenone die „meta/para-Orientierung“ verlorengeht. Der ρ -Wert (0,72) ist den Werten ähnlich, die für Benzole ($\rho = 0,86^4$), Toluole ($\rho = 0,76^4$) und Acetophenone ($\rho = 0,7$ für meta-substituierte und $\rho = 0,9$ für para-substituierte¹¹) gefunden wurden, d. h. auch bei Benzophenonen dürfte der Ionisationsprozeß durch Entfernung eines Elektrons aus dem π -Elektronensystem erfolgen und nicht durch Abgabe eines Elektrons vom einsamen Elektronenpaar des Sauerstoffes. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß für diese beiden unterschiedlichen Ionisierungsmechanismen die Ionisierungspotentiale in gleichem Maße durch die Substituenten beeinflußt werden. Tab. 1 zeigt, daß die

* Die Berechnung des Korrelationskoeffizienten r , der Standardabweichung s und der Irrtumswahrscheinlichkeit erfolgte nach den Formeln von¹⁷ (S. 201 ff.).

Ionisierungspotentiale der Benzophenone und Acetophenone im Rahmen der angegebenen Meßgenauigkeit fast gleich sind. Die verschiedenen Substituenten der beiden Verbindungsklassen, Methyl- und Phenylgruppe, haben also keinen merklichen Einfluß auf die Energetik der Ionisationsprozesse.

In den zitierten Untersuchungen von *Pignataro*⁷ und *Chin* und *Harrison*¹¹ über substituierte Acetophenone werden die meta- und para-Verbindungen durch zwei Gerade mit σ^+ (para)-Werten korreliert. Diese getrennte Korrelation scheint nicht gerechtfertigt zu sein, denn die Unter-

Tabelle 1. Ionisierungspotentiale *IP* und Auftrittspotentiale *AP* (in eV) für substituierte Benzophenone und Acetophenone¹¹

Substit Y	<i>IP</i> ($YC_6H_4COC_6H_5$)	<i>AP</i> ($YC_6H_4CO^+$)	<i>IP</i> ($YC_6H_4COCH_3$)	<i>AP</i> ($YC_6H_4CO^+$)
H	9,45 ± 0,1	11,35 ± 0,1	9,53 ± 0,1	10,10 ± 0,1
NO ₂	o-	9,6 ± 0,1	12,0 ± 0,2	
	m-	9,8 ± 0,1	12,3 ± 0,2	10,06 ± 0,1
	p-	9,95 ± 0,1	12,35 ± 0,2	10,16 ± 0,1
Cl	o-	9,55 ± 0,1	11,4 ± 0,1	
	m-	9,55 ± 0,1	11,75 ± 0,1	9,51 ± 0,1
	p-	9,6 ± 0,1	11,65 ± 0,2	9,58 ± 0,1
NH ₂	o-	8,25 ± 0,1	11,9 ± 0,1	
	m-	8,45 ± 0,1	12,0 ± 0,1	8,56 ± 0,2
	p-	8,4 ± 0,1	11,25 ± 0,1	8,33 ± 0,1

schiede der Ionisierungspotentiale von meta- und para-Verbindungen des gleichen Substituenten ($\leq 0,2$ eV) liegen innerhalb der angegebenen Meßgenauigkeit.

In Tab. 1 sind auch Ionisierungspotentiale und Auftrittspotentiale von ortho-Verbindungen angeführt. Bei Nitro- und Aminobenzophenon hat die ortho-Verbindung jeweils das niedrigste Ionisierungspotential. Der Unterschied zu den entsprechenden meta- und para-Verbindungen ist etwas größer als der zwischen meta- und para-Verbindungen selbst.

Substituenteneffekt von Auftrittspotentialen

Die Korrelation von Auftrittspotentialen substituierter Benzoyl- ionen aus Acetophenonen mit σ -Konstanten wurde von *Buchs* et al.¹⁰ und von *Chin* und *Harrison*¹¹ bereits ermittelt. In beiden Arbeiten werden gute Korrelationen und ähnliche ρ -Werte gefunden ($\rho = 0,67$ ¹⁰ bzw. $\rho = 0,74$ ¹¹). *Chin* und *Harrison* stellten bei den Substituenten

m-NH₂, p-NH₂, m-OCH₃ und p-OCH₃ beträchtliche Abweichungen von der Ausgleichsgeraden fest, ohne dies erklären zu können.

Die Aufttrittspotentiale substituierter Benzoylionen aus Benzophenonen lassen sich ebenfalls sehr gut mit den σ -Konstanten korrelieren ($r = 0,996$), wobei wie bei *Chin* und *Harrison*¹¹ die Werte für m-NH₂ und p-NH₂ rund 0,9 eV über der Ausgleichsgeraden liegen. Aus dieser Übereinstimmung läßt sich noch nicht die Ursache der Abweichungen erkennen. Kinetische Berechnungen¹⁸ deuten aber darauf

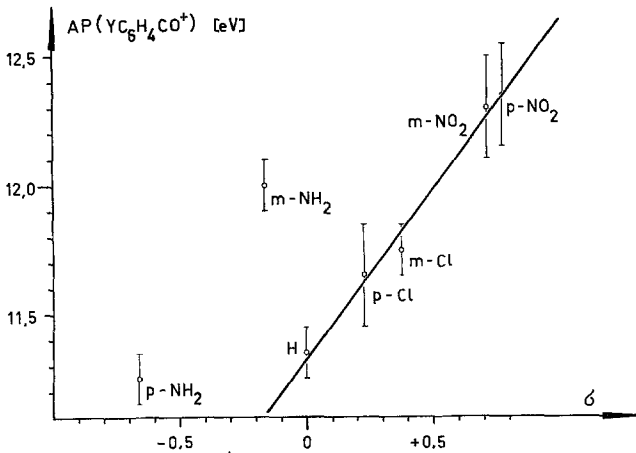


Abb. 2. Aufttrittspotentiale AP von $YC_6H_4CO^+$ gegen σ . $r = 0,996$, $s = 0,036$ eV, Irrtumswahrscheinlichkeit $\approx 0,1\%$. Gleichung der Ausgleichsgeraden: $AP = 1,31 \sigma + 11,33$

hin, daß Amino-benzoylionen mit einer Überschußenergie von ungefähr 0,8 eV gebildet werden; dies ist zum überwiegenden Teil auf die kinetische Verschiebung dieser Ionen zurückzuführen.

Der Substituenteneffekt bei der Bildung substituierter Benzoylionen aus Benzophenonen ist rund doppelt so groß ($\rho = 1,31$) wie der Substituenteneffekt bei der Bildung dieser Ionen aus Acetophenonen ($\rho = 0,7$). Der Einfluß der Substituenten auf die Festigkeit der bei der Reaktion getrennten Bindung ist daher bei Benzophenonen größer als bei Acetophenonen. Dies könnte durch eine Kopplung der π -Elektronensysteme beider Ringe erklärt werden.

Aus der Richtung des Anstieges der Ausgleichsgeraden (Abb. 2) erkennt man, daß das Aufttrittspotential substituierter Benzoylionen um so größer wird, je elektronenziehender der Substituent ist. Dies stimmt auch mit den theoretischen Überlegungen überein: Mit zu-

nehmendem σ nimmt das Ionisierungspotential des Moleküls zu und zugleich die Stabilität des gebildeten substituierten Benzoylions ab: Daher steigt das Aufttrittspotential dieses Ions an.

Substituenteneffekt von Intensitäten metastabiler Zerfälle

Substituenteneffekte von Intensitätsverhältnissen solcher Ionen, die in der Ionenquelle gebildet werden, sind bei substituierten Benzo-

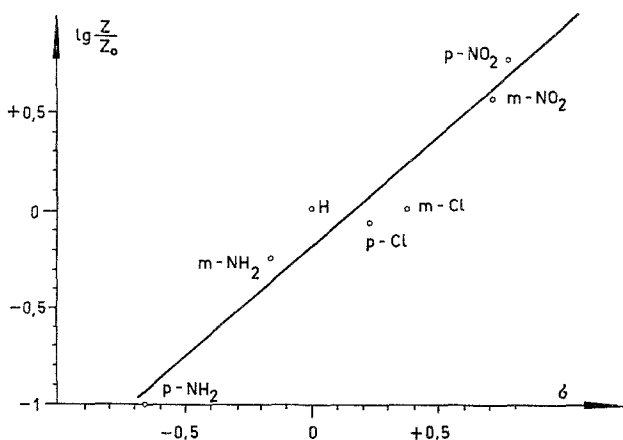
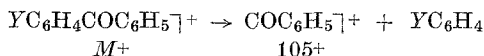


Abb. 3. Intensitätsverhältnisse $\lg \frac{Z}{Z_0}$ für Zerfälle metastabiler Ionen nach der Reaktion $YC_6H_4COC_6H_5^+ \rightarrow COC_6H_5^+ + YC_6H_4$ in Abhängigkeit von σ . $r = 0,996$, $s = 0,033$, Irrtumswahrscheinlichkeit $< 0,1\%$. Gleichung der

$$\text{Ausgleichsgeraden: } \lg \frac{Z}{Z_0} = 1,14 \sigma - 0,18$$

phenonen bereits ausführlich untersucht worden^{10, 11, 12, 13}. Die Zerfälle metastabiler Ionen — das sind Ionen, die in einer feldfreien Strecke des Massenspektrometers nach Durchlaufen der Beschleunigungsspannung zerfallen — sind selten mit Substituentenkonstanten in Beziehung gebracht worden¹⁹. Abb. 3 zeigt eine derartige Korrelation, die den Einfluß der Substituenten auf die Intensitäten der metastabilen Zerfälle von Molekülionen zu Benzoylionen beschreibt (die Molekülionen wurden mit 70 eV-Elektronen erzeugt):



Die Intensitäten Z der metastabilen Zerfälle werden auf die Intensität des Mutterions bezogen:

$$Z = \frac{[M^+ \rightarrow 105^+]*}{[M^+]}$$

Die Korrelation erfolgt mit der Größe $\lg \left(\frac{Z}{Z_0} \right)$, wobei Z_0 die Intensität des metastabilen Zerfalls vom unsubstituierten Benzophenon zum Benzoylion bedeutet.

Berücksichtigt man die geringe Genauigkeit von Intensitätsmessungen metastabiler Ionen, so ist die Korrelation ($r = 0,996$) unerwartet groß. Der Substituenteneffekt des gleichen Zerfalls in der Ionenquelle wurde von *Burse*y und *McLafferty*¹² untersucht. Die Autoren fanden einen ρ -Wert von $+1,01$; die in Abb. 3 dargestellte Korrelation ergibt einen ρ -Wert von $+1,14$. Der Einfluß der Substituenten auf diesen Zerfall ist daher unabhängig davon, ob der Zerfall in der Ionenquelle oder in der feldfreien Strecke erfolgt. Das heißt, das Verhältnis der mittleren Zerfallsgeschwindigkeiten dieser Reaktion von substituierten Benzophenonen und dem unsubstituierten Benzophenon ist in der Ionenquelle und in der Driftstrecke gleich.

Der positive ρ -Wert dieses Zerfalls ergibt sich aus den unterschiedlichen Aktivierungsenergien bei verschiedenen Substituenten: Elektronenziehende Gruppen bewirken eine Schwächung der bei diesem Zerfall getrennten Bindung, wodurch die Aktivierungsenergie dieser Reaktion erniedrigt wird. Je geringer die Aktivierungsenergie einer Reaktion ist, desto häufiger treten Zerfälle metastabiler Ionen auf. Umgekehrt verhält es sich bei elektronenliefernden Gruppen, die eine Erhöhung der Aktivierungsenergie und folglich eine geringere Intensität der metastabilen Zerfälle bewirken.

Der Oesterreichischen Nationalbank danken wir für die Bereitstellung der Mittel zum Ankauf des Massenspektrometers. Herrn Prof. Dr. A. *Maschka* danken wir für seine freundliche Unterstützung dieser Arbeit und Herrn J. *Dolezal* für seine tatkräftige technische Mitarbeit. Herrn Prof. Dr. H. *Berbalk* und Frau Dr. Ch. *Weikowitsch* danken wir für die Überlassung der Substanzen.

Literatur

- ¹ L. P. *Hammett*, Physical Organic Chemistry, Chap. VII. New York: McGraw-Hill. 1940.
- ² H. C. *Brown* und Y. *Okamoto*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 4979 (1958).
- ³ A. G. *Harrison*, P. *Kebarle* und F. P. *Lossing*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 777 (1961).

- ⁴ G. F. Crable und G. Kearns, J. Phys. Chem. **66**, 436 (1962).
- ⁵ J. Tait, T. W. Shannon und A. G. Harrison, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 4 (1962).
- ⁶ A. Foffani und S. Pignataro, Z. physik. Chem. **42**, 221 (1964).
- ⁷ S. Pignataro, A. Foffani, G. Innorta und G. Distefano, Z. physik. Chem. **49**, 291 (1966).
- ⁸ F. Benoit, Org. Mass Spectrom. **6**, 1289 (1972).
- ⁹ M. R. Basila und D. J. Clancy, J. Phys. Chem. **67**, 1551 (1963).
- ¹⁰ A. Buchs, G. P. Rosetti und B. P. Susz, Helv. chim. Act. **47**, 1563 (1964).
- ¹¹ M. S. Chin und A. G. Harrison, Org. Mass Spectrom. **2**, 1073 (1969).
- ¹² M. M. Bursley und F. W. McLafferty, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 529, 4484 (1966); **89**, 1 (1967).
- ¹³ a) N. Einolf und B. Munson, Org. Mass Spectrom. **5**, 397 (1971), **7**, 155 (1973); b) K. K. Lum und G. G. Smith, J. Org. Chem. **34**, 2095 (1969).
- ¹⁴ J. W. Warren, Nature **165**, 810 (1950).
- ¹⁵ G. D. Flesch und H. J. Svec, Int. J. Mass Spectrom. and Ion Physics **9**, 106 (1972).
- ¹⁶ K. R. Jennings, in: Some newer physical methods in structural Chemistry (R. Bonnett und J. G. Davis, Hrsg.), S. 105, Proceedings Sympos. Oxford 1966. London: United Trade Press Ltd. 1967.
- ¹⁷ K. J. Laidler, Reaktionskinetik. Mannheim-Wien-Zürich: Hochschul-taschenbücherverlag. 1970.
- ¹⁸ R. Heller, P. Krenmayr und K. Varmuza, unveröffentlicht (1973).
- ¹⁹ M. L. Gross und F. W. McLafferty, Chem. Commun. **1968**, 254.
- ²⁰ K. Varmuza und P. Krenmayr, Mh. Chem. **102**, 1037 (1972).

Dr. K. Varmuza
Institut für Allgemeine Chemie
Technische Hochschule Wien
Lehár-gasse 4
A-1060 Wien
Österreich